

16  
B-17 2.3  
0  
646



Ван Фу-цзюн, Ган Мэн-хуа, В.А. Халкин

P-646

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
АСТАТИНА

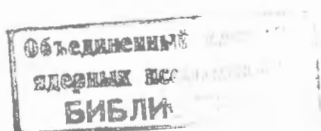
*Радио химия, 1962, в 1, с 94.*

Ван Фу-цзюн, Ган Мэн-хуа, В.А. Халкин

P-648

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
АСТАТИНА

Направлено в журнал "Радиохимия."



95/5 48

Получение радиохимически чистых препаратов небольшого объема, высокой удельной радиоактивности и не содержащих нелетучих соединений - обычная цель большинства радиохимических работ.

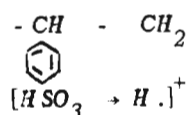
Часто задача по получению таких препаратов наиболее удачно и просто решается при помощи ионообменных колонок небольшой высоты /50-150 мм/ и диаметра /1-3 мм/ <sup>/1,2/</sup>.

Методы хроматографического концентрирования известны для многих элементов и могут быть разработаны в тех случаях, когда имеются данные об ионообменном поведении того или иного элемента. Когда же таких сведений нет, задача, естественно, усложняется. Тем более неясными были перспективы ее решения в применении к астатину, валентные состояния и химические формы которого до сих пор слабо изучены.

Каких-либо сообщений об ионообменном поведении астанина нам в литературе найти не удалось.

В основу рабочей гипотезы при выполнении данного исследования легли следующие соображения: ряд элементов, которые образуют в солянокислых растворах хлорокомплексы, хорошо экстрагирующиеся органическими кислородосодержащими растворителями, - *Au*, *Fe*, *Ga*, *Tl* - сорбируется на сульфокатионите, причем, коэффициенты распределения прямо пропорциональны концентрации кислоты <sup>/3,4/</sup>.

На наш взгляд, это явление можно объяснить следующим образом. В концентрированных растворах кислот атомы кислорода нейтральных сульфогрупп катионита обнаруживают основные свойства. За счет присоединения ионов водорода образуются соединения оксониевого типа и функциональные группы смолы приобретают положительный заряд:



благодаря чему и становится возможной адсорбция анионных комплексов металлов.

Из литературных данных известно <sup>/5/</sup>, что астатин хорошо экстрагируется диизопропиловым эфиром из солянокислых растворов, окисленных хлором. В органический слой, вероятно, переходит анионный комплекс  $At Cl_2^-$  или  $At Cl_4^-$ . Это свойство элемента давало возможность предположить, что астатин будет вести себя подобно, например, золоту: сорбироваться на сульфокатионите из 6 - 9 М НСl и смываться со смолы водой или разбавленной кислотой.

Проверке этого предположения и посвящена настоящая работа.

### Экспериментальная часть

Работа выполнялась с сульфокатионитом Dowex - 50x8 в H -форме, с зернами сферической формы размером 200-400 меш. Чтобы исключить восстановление астатина возможными загрязнениями смолы, катионит перед работой промывался последовательно по несколько раз 8М НСl + Cl<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О, 6МННО<sub>3</sub>+О, 1МСеIV, 6МННО<sub>3</sub>, Н<sub>2</sub>О. Отмытый катионит сушился при 60-70°С.

Обменная статическая емкость катионита после такой обработки оставалась довольно высокой - 4,2 мг-экв/г. /До обработки - 5 мг-экв/г/.

Астатин получался по реакции глубокого расщепления тория, при облучении металла протонами с энергией ~ 660 Мэв <sup>/6/</sup>.

Коэффициенты распределения астатина между смолой и раствором

$$K_d = \frac{\text{имп/мин.}}{\text{г. сухой смолы}} \cdot \frac{\text{имп/мин.}}{\text{мл. р-ра}}$$

определялись в статических условиях при энергичном перемешивании 200-250мг смолы и 3 мл. раствора в течение двух часов.

Радиоактивность препаратов измерялась при помощи гайгеровского счетчика МС-11, регистрировавшего рентгеновские лучи и  $\gamma$  -кванты, испускаемые аста-тином при распаде. В работе использовались перегнанная соляная кислота и хлористый литий квалификации х.ч. Растворы готовились на бидестилляте.

### Результаты и обсуждение

Определение коэффициентов распределения астатина, окисленного хлором, между катионитом и солянокислым раствором показало, что сорбция элемента на смоле прямо пропорциональна концентрации  $HCl$  (при  $[HCl] < 8 M$ ).

Экспериментальные результаты представлены на рисунке 1, кривая  $\bar{11}$ . Точки на кривой - среднеарифметические значения двух-четырех определений. Ошибкой указаны крайние значения  $Kd$ , полученные для данной концентрации  $HCl$ .

Характер зависимости  $Kd$  от концентрации  $HCl$  для астатина примерно такой же, как и для золота <sup>/3,4/</sup>. Это позволяет сделать предположение, что астатин, подобно золоту, даже в разбавленных солянокислых растворах связан в хлорокомплекс. Но хлорокомплекс астатина менее устойчив, чем  $AuCl_4^-$ . Такое заключение можно сделать на основании того факта, что при концентрации  $HCl < 1M$  сорбция перестает быть обратимой. Например, астатин, адсорбированный из  $0,5M HCl$ , практически не десорбируется ни разбавленной кислотой, ни хлорной водой. Наиболее вероятно, что в данном случае адсорбирован катион астатина, образовавшийся за счет распада хлорокомплекса.

В работе <sup>/3/</sup> было установлено, что золото лучше сорбируется на катионите из растворов хлорида лития, чем из солянокислых растворов. Аналогичный результат получен нами и для астатина. /Рис. 1, кривая  $\bar{11}$ /. Эти данные могут служить дополнительным указанием на общность механизмов сорбции хлорокомплексов астатина и золота.

Полученные в наших экспериментах максимальные значения коэффициентов распределения астатина между катионитом и растворами  $HCl$  и  $LiCl$   $63 \pm 3$  и  $610 \pm 20$  не велики с точки зрения возможности сорбции элемента на небольших /до 100 мг / количествах смолы из нескольких десятков миллилитров раствора. Поэтому предварительное концентрирование астатина казалось весьма желательным. Для этой цели очень удобно соосаждение астатина с теллуром <sup>/7,8/</sup>.

Астатин полностью соосаждается с 5-10 мг. теллура, восстановленного до элементарного состояния  $\text{Sn Cl}_2$  в 2-8 М  $\text{HCl}$  из относительно больших объемов растворов /100-200мл/ сложного солевого состава.

Так как теллур не сорбируется на катионите из концентрированных растворов  $\text{HCl}$ , можно было ожидать, что предлагаемый метод позволит легко и быстро отделять  $\text{At}$  от  $\text{Te}$  и что присутствие теллура не будет заметно сказываться на процессах сорбции и десорбции астатина.

При разделении  $\text{At}$  и  $\text{Te}$  на колонке нам казалось удобней использовать  $\text{HCl}$ , а не  $\text{Li Cl}$ , так как это исключает появление в элюате нелетучих соединений.

Изучение сорбции - десорбции астатина в динамических условиях выполнялось с препаратами астатина 0,5 ; 2,0 ; 4,0 и 8,0 М по содержанию  $\text{HCl}$ . На колонку, предварительно промытую кислотой такой же концентрации как и в исходном препарате, наносили 0,1 мл раствора астатина. Элюирование выполнялось аналогичным по содержанию  $\text{HCl}$  раствором.

Кривые вымывания астатина с колонок высотой 50 мм и диаметром 2 мм даны на рис. 2., Объемная скорость 2-3 капли в минуту /1 капля =  $0,03 \pm 0,003$  мл/.

Как и следовало ожидать на основании значений  $K_d$ , потери при сорбции тем меньше, чем выше концентрация  $\text{HCl}$  в исходном препарате и моющем растворе. 8 М концентрация  $\text{HCl}$  была принята как оптимальное содержание кислоты в исходном препарате и промывном растворе, которым удалялись с колонки следы теллура. Большое число выполненных в дальнейшем разделений показало, что изменение этой величины на единицу /7-9 М  $\text{HCl}$  / не сказывается как на потерях, так и на характере вымывания астатина с колонки.

На основании выполненных опытов окончательно была принята нижеследующая методика получения в небольшом объеме препаратов астатина, имеющих высокую удельную радиоактивность и не содержащих нелетучих соединений.

Исходный препарат - 5-15 мг элементарного теллура с соосажденным аста-  
тином растворяются в 0,2-0,3 мл 8 М  $HCl$  при окислении теллура хлором.

Элюирующий раствор для астатина - хлорная вода. Воду хлорировать луч-  
ше незадолго до опыта.

Колонка перед нанесением исходного препарата промывается 5-10 мл 8М  
 $HCl (Cl_2)$ .

Исходный препарат пропускается через слой катионита со скоростью 1-2  
капли в минуту. Теллур полностью отмывается 0,3 мл 8 М  $HCl (Cl_2)$  /свобод -  
ный объем колонки 0,1 мл/. При нанесении на колонку исходного препарата и  
последующей промывке вместе с теллуrom вымывается более 99%  $Po$ , который  
может присутствовать как за счет недостаточной предварительной очистки, так  
и за счет образования из астатина за время обработки препарата.

После отмывки колонки от теллура, астатин десорбируется со смолы хлор-  
ной водой. Скорость элюирования 3-4 капли в минуту. Основное количество аста-  
тина вымывается в первом десятке капель. На характере десорбции не сказыва-  
ется присутствие теллура в исходном препарате. /рис. 3/.

Хроматографическое концентрирование астатина приводит к следующему  
распределению элемента по объемам вытекающих растворов:

Не сорбируется из исходного раствора на катионите и смывается со смолы про- мывным раствором	/7 ± 4%
В первых десяти каплях / - 0,3мл/	/78 ± 8%
В том числе: в четырех пиковых каплях /- 0,12 мл/	/60 ± 7%
В следующих 50-100 каплях	/10 ± 5%

После промывки колонки 2-4 мл хлорной воды на смоле остается /7 ± 3% аста-  
тина.

Хотя элюирование астатина выполняется хлорной водой, небольшая кислот-  
ность которой связана лишь с гидролизом хлора, концентрация  $HCl$  в первых  
десяти каплях - 0,5 М за счет неизбежного подкисления элюата остат-  
ками промывного раствора.

Поэтому раствор астатина в  $0,5 \text{ M HCl}$  использовался и при выяснении возможности получать препараты астатина, пригодные для  $\alpha$  -,  $\beta$  - спектроскопии, путем высушивания солянокислых растворов на различных поверхностях. Для этой цели на полоски ( $7 \times 30 \text{ мм}^2$ ), изготовленные из различных материалов, наносилось по  $0,1 \text{ мл}$  раствора. Препарат высушивался при  $\approx 90^\circ \text{C}$  /на кипящей водяной бане/. Измерение радиоактивности проводилось по  $\alpha$  -  $\gamma$  - излучениям. Эталонном для сравнения служил препарат астатина, соосажденного с теллуром на медной подложке. В таблице №1 для каждого материала приведены среднеарифметические результаты трех определений.

Т а б л и ц а №1

Относительные количества астатина, остающиеся при высушивании  $0,5 \text{ M}$  по  $\text{HCl}$  раствора при  $90^\circ \text{C}$  на различных материалах

Материал	Количество астатина оставшегося после сушки	Материал	Количество астатина оставшегося после сушки
Pt	100%	Полихлорвинил	$67 \pm 3\%$
Ag	100%	Pb	$58 \pm 15\%$
Нержав. сталь 1X18H9T	$85 \pm 5\%$	Ta	$12 \pm 4\%$
Sn	$82 \pm 5\%$	Полиэтилен	$11 \pm 2\%$
Cu	$81 \pm 4\%$	Стекло	$< 5\%$

Из табличных данных видно, что астатин практически весь остается при высушивании солянокислого раствора на платине и серебре, в значительной степени — на стали, олове, меди и почти весь улетучивается на тантале, стекле и полиэтилене. Последнее можно рассматривать как указание на то, что в тех случаях,



когда потери невелики, проявляется химическая природа адсорбции активного осадка на поверхности материала подложки. В этой связи следует отметить, что астатин, нанесенный на Pt, Ag, сталь, Sn, Cu и полихлорвинил, не теряется при нагревании препаратов до  $\approx 90^\circ\text{C}$  в течение двух часов и при хранении их в лабораторных условиях около суток.

Авторы искренне благодарны Ван Юн-юй, принимавшей участие в обсуждении плана настоящей работы.

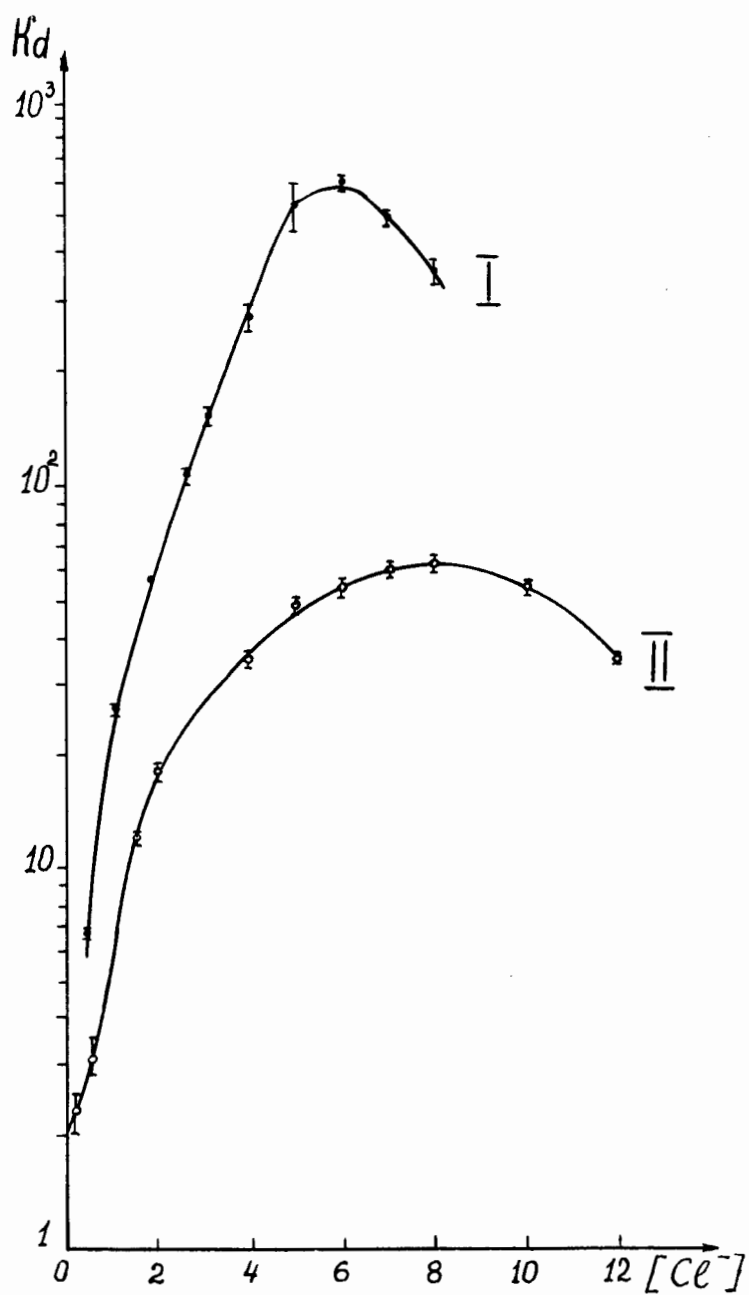
### В ы в о д ы

1. Астатин, окисленный хлором, адсорбируется на сульфокатионите Dowex - 50 x 8 /200-400 меш, сферической формы/ из концентрированных растворов HCl и LiCl. Значения коэффициентов распределения прямо пропорциональны концентрации HCl /до - 8М/ и LiCl /до - 6М /  
 $K_d^{HCl} \text{ max} = 63 \pm 3$ .  $K_d^{LiCl} \text{ max} = 610 \pm 20$ .
2. Это свойство использовано при разработке методики хроматографического концентрирования астатина, основанной на предварительном соосаждении At и Te, с последующим разделением элементов при пропускании 8М по HCl раствора через заполненную катионитом колонку. Теллур на смоле не задерживается; астатин адсорбируется и далее смывается хлорной водой.
3. Раствор астатина в 0,5М HCl можно без потерь элемента высушить при  $\approx 90^\circ\text{C}$  на платиновой или серебряной подложке.

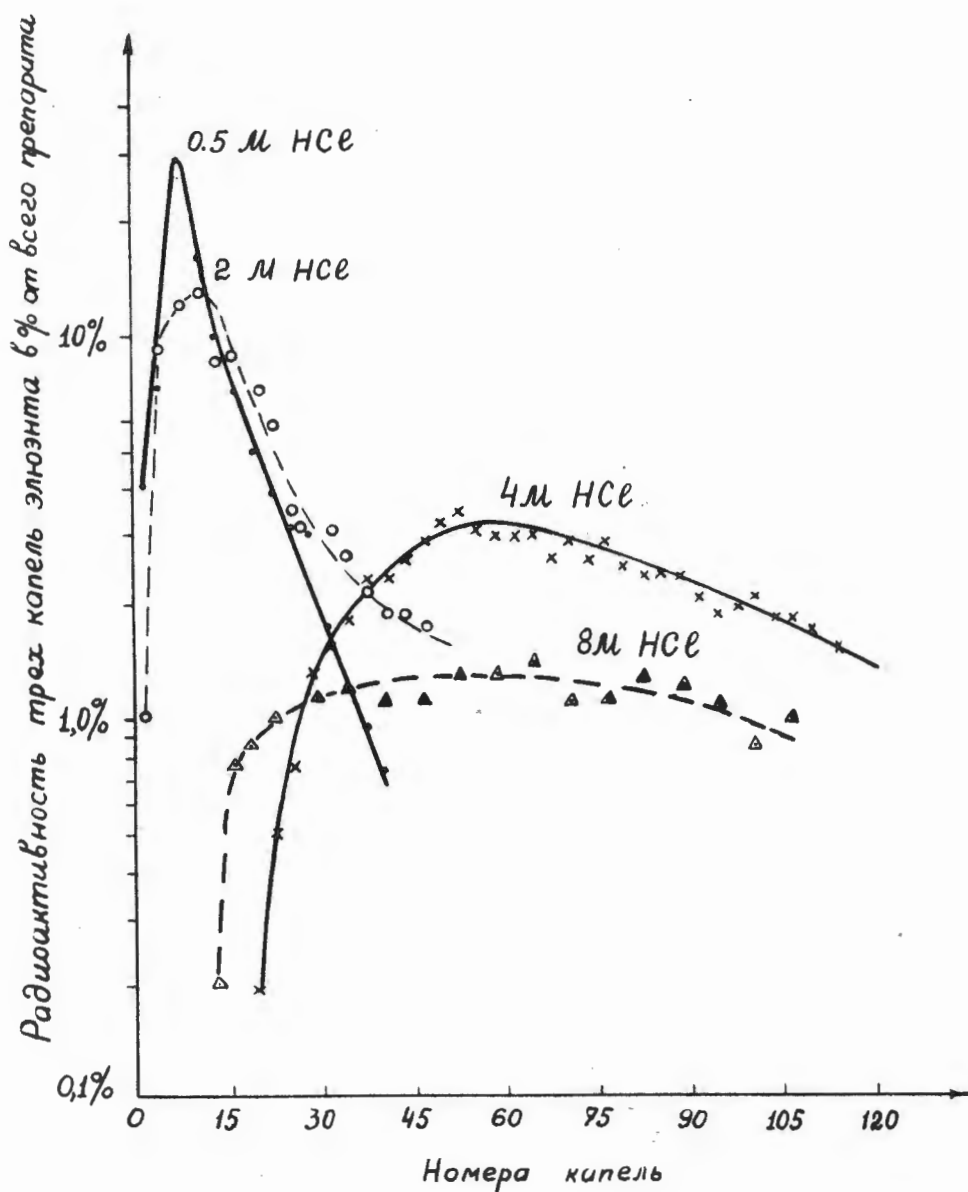
Литература

1. S.Thompson, B.Harvey, G.Choppin, G.Seaborg. Journ.Am.Chem.Soc., 76, n.24, 6229 (1954).
2. Б.К.Преображенский, Ю.П.Сайков. Радиохимия 2, №1, 68 /1960/.
3. K.A.Kraus, D.C.Michelson, F.Nelson. Journ.Am.Chem.Soc., 81, n.13,3204 (1959).
4. Ван Юн-юй, В.А.Халкин. Препринт ОИЯИ Р-541, Дубна, май, 1960г.
5. H.M.Neuman. Journ.Inorg.Nucl.Chem., 4, n.5/6, 349 (1957).
6. Б.Н.Беляев, Ван Юн-юй, Е.Н.Синотова, Л.Нэмет, В.А.Халкин .  
Радиохимия 2, №5, 603 /1960/.
7. D.Corson, K.MacKenzie, E.Segre. Phys.Rev., 58, n.3, 672 (1940).
8. Б.В.Курчатов, В.Н.Мехедов, Л.В.Чистяков, М.Я.Кузнецова, Н.И.Борисова,  
В.Г.Соловьев. ЖЭТФ, 35, №1 /7/, 56 /1958/.

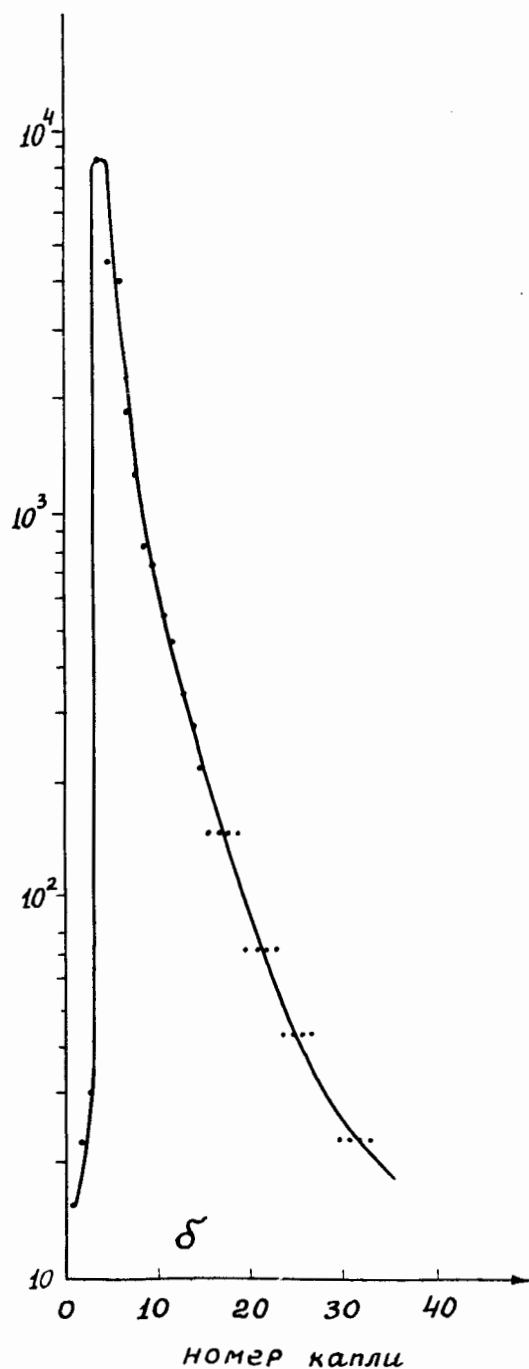
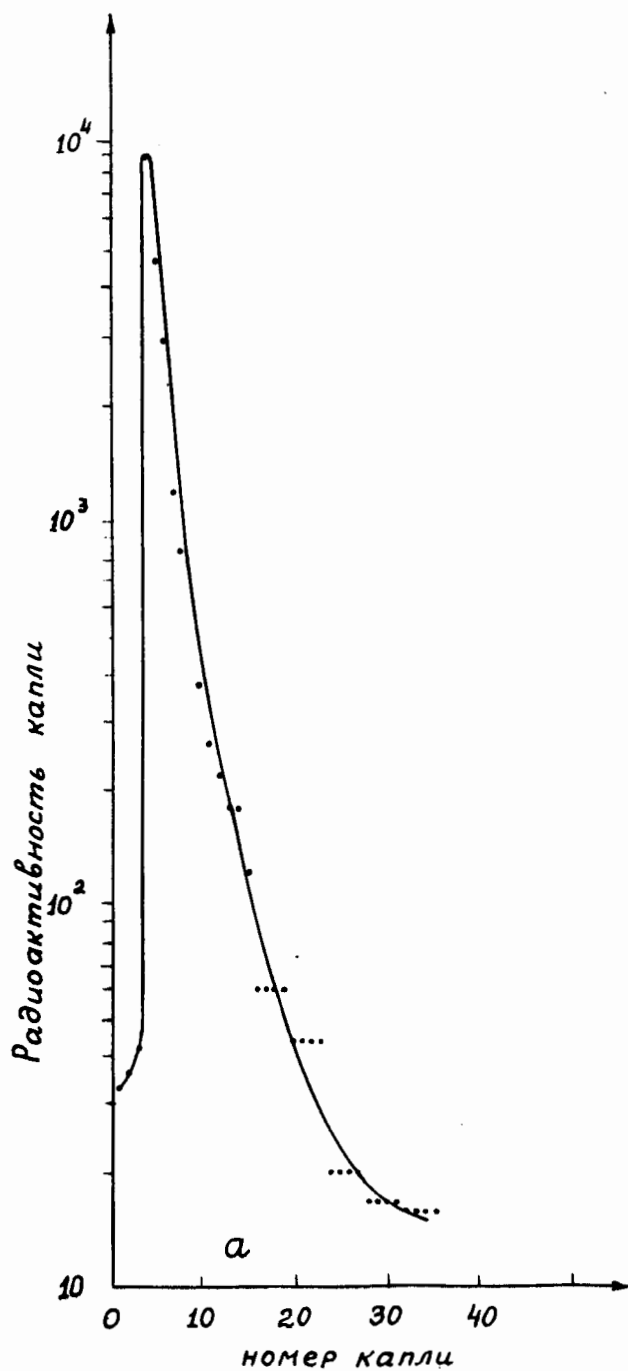
Рукопись поступила в издательский отдел  
2 января 1961 года.



1. Распределение астатина, окисленного хлором, между сульфокатионитом Dowex 50 x 8 и раствором в зависимости от концентрации I LiCl, II HCl.



2. Кривые вымывания астатина, окисленного хлором,  $HCl$  с хроматографических колонок, заполненных катионитом. /  $h = 50$  мм,  $\phi = 2$  мм/.



3. Кривая вымывания астатина, окисленного хлором, хлорной водой с колонок заполненных катионитом /  $h = 50$  мм,  $\phi = 2$  мм/. Астатин адсорбирован на колонке из а/ 0,3 мл раствора  $8 \text{ M HCl(Cl}_2)$  + 16,4 мл Те: б/ 0,3 мл  $8 \text{ M HCl(Cl}_2)$ .